

POWERED BY **Dialog**

**One component heat-precurable and moisture-hardenable compsns. - contain polyurethane prepolymer with free isocyanate gps., polyvinyl polymer contg. siloxy gps., and partly inactivated polyisocyanate**

**Patent Assignee:** SUNSTAR GIKEN KK

**Inventors:** HAYASHI Y; ITO M; NAKATA Y

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 4209159	A	19921001	DE 4209159	A	19920320	199241	B
JP 4300987	A	19921023	JP 9166068	A	19910329	199249	
US 5304623	A	19940419	US 92850298	A	19920312	199415	
			US 933814	A	19930108		
JP 3071484	B2	20000731	JP 9166068	A	19910329	200041	

**Priority Applications (Number Kind Date):** JP 9166068 A ( 19910329)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 4209159	A		6	C09J-175/04	
JP 4300987	A		5	C09K-003/10	
US 5304623	A		6	C08G-018/10	Cont of application US 92850298
JP 3071484	B2		5	C09K-003/10	Previous Publ. patent JP 4300987

#### Abstract:

DE 4209159 A

Sealing compsns. (I) contain as main components (A) urethane prepolymer having active, free NCO gp. content 1-6% (all pts. wt.), prepd. by reacting polyol with excess polyisocyanate. (B) vinyl polymer contg. siloxy gp. of formula (I). R1, R2, R3 (same or different) = 1-4C alkyl or Ph with no. average mol. wt. 3000-30,000. (C) partly inactivated solid polyisocyanate obtd. by inactivating 0.2-10% NCO gps. in solid polyisocyanate with inactivating agent. ("Sealing compsns." include adhesives and protecting coatings).

**USE/ADVANTAGE** - In prodn. of motor vehicles and in building industry, partic. for sealing glass windows to metal or plastic substrates on prodn. lines. Temporary supporting means for articles to be bonded together are not required as (I) can be pre-cured rapidly by heat for complete curing by moisture, (I) have good storage stability.

Dwg.0/0

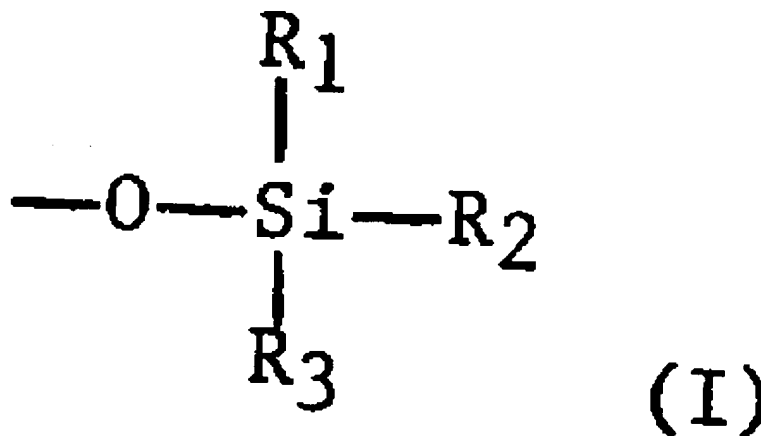
US 5304623 A

One pack heat curable moisture-curing sealant comprises (a) a urethane prepolymer contg. 1-6 wt.% NCO, prepd. by reacting polyol and excess polyisocyanate; (b) a vinyl polymer contg.  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{R}_3$  (where  $\text{R}_1$ -3 are each 1-4C alkyl or Ph), and having 3000-30000 number average  $\text{M}_n$ ; and (c) a partially inactivated solid isocyanate prepd. by inactivating 0.2-10 wt.% of isocyanate with an inactivating agent.

Pref. (b) is incorporated in a molar ratio of OH produced by hydrolysis of vinyl polymer to active free isocyanate of (a) of 0.5:10.

USE/ADVANTAGE - For adhering parts in automobiles and in the construction industry. Curable at relatively low temp., in a short period of time with moisture in air. No requirement for temporary holding means.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index

© 2002 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9205817



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 09 159 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:  
**C 09 J 175/04**  
C 09 J 143/04  
C 09 K 3/10  
C 08 G 18/10  
C 08 G 18/80  
C 09 D 175/04  
C 09 D 143/04  
B 60 J 10/02  
// E 04B 1/38

②1 Aktenzeichen: P 42 09 159.4  
②2 Anmeldetag: 20. 3. 92  
④3 Offenlegungstag: 1. 10. 92

DE 42 09 159 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
29.03.91 JP 66068/91

⑦1 Anmelder:  
Sunstar Giken K.K., Takatsuki, Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,  
Pat.-Anwälte; Nielsen, F., Dr., Rechtsanw., 8000  
München

⑦2 Erfinder:  
Ito, Masahiro, Osaka, JP; Nakata, Yoshihiro,  
Takatsuki, Osaka, JP; Hayashi, Yukio, Kyoto, JP

⑤4 In der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse

⑤7 Es wird eine in der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs beschrieben, welche als Hauptkomponenten enthält:  
(A) ein Urethan-Präpolymere, das einen Gehalt an aktiver, freier Isocyanatgruppe (NCO) von 1 bis 6 Gew.-% aufweist und das durch Umsetzung eines Polyols und einer überschüssigen Menge einer aromatischen Polyisocyanatverbindung hergestellt worden ist,  
(B) ein Vinylpolymere, das eine Siloxygruppe enthält und ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 3000 bis 30000 aufweist, und  
(C) eine teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung  
Die Abdichtungsmasse kann bei relativ niedriger Temperatur innerhalb kurzer Zeit vorgehärtet werden und mit Feuchtigkeit in Luft gehärtet werden. Sie ist zum Verkleben verschiedener Teile in Kraftfahrzeugen und in der Bauindustrie verwendbar, ohne daß vorübergehende Befestigungseinrichtungen verwendet werden müssen.

DE 42 09 159 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine in der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs. Sie betrifft insbesondere eine Urethan-Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs, die enthält:

- (A) ein Urethan-Präpolymere, das eine spezifische Menge an aktiver, freier Isocyanatgruppen enthält,
- (B) ein Vinylpolymere, das eine Siloxygruppe in dem Molekül enthält und ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 3000 bis 30 000 aufweist, und
- (C) eine teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung, die durch zweckmäßige Stufen gehärtet werden kann, d. h., sie kann mit Feuchtigkeit und/oder durch Erwärmen bei 80°C oder höher gehärtet werden.

Beispielsweise kann sie durch Erwärmen auf eine Temperatur von 80 bis 100°C während 5 bis 10 Minuten, wodurch eine Anfangs-Haftfestigkeit erzeugt wird, teilweise gehärtet werden, und sie kann dann mit Feuchtigkeit vollständig gehärtet werden. Der Ausdruck "Abdichtungsmasse" umfaßt in der vorliegenden Erfindung ebenfalls eine "Klebstoffmasse" sowie eine Schutzanstrich- und Versiegelungsmasse.

Die Befestigung von Fensterglas und einigen Teilen um das Fenster bei der Bandherstellung von Kraftfahrzeugen ist in der Vergangenheit weit fortgeschritten. Mit der Entwicklung dieser Technologie haben sich die Substrate, die an Glas befestigt bzw. verklebt werden müssen, teilweise verändert von beschichteten Stahlplatten zu Kunststoffsubstraten.

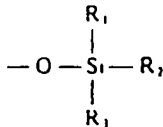
Unter diesen Umständen muß die Abdichtungsmasse oder der Klebstoff bei Raumtemperatur oder relativ niedriger Temperatur vorhärtbar sein, insbesondere muß er mindestens teilweise innerhalb einer kurzen Zeitperiode schnell reagieren und vorhärtbar sein und so eine zeitweilige Haltewirkung aufweisen. Zu diesem Zweck wurden Zweikomponenten-Abdichtungsmassen, die ein Polyol und ein Urethan-Präpolymere enthalten, und Einkomponenten-, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmassen, die eine Kombination aus einem Urethan-Präpolymeren und verschiedenen Amin- oder Metallkatalysatoren enthalten, vorgeschlagen. Jedoch besitzen die zuerst erwähnten Zweikomponenten-Abdichtungsmassen eine schlechte Verarbeitungsfähigkeit, und daher hat ihr Bedarf abgenommen. Die Härtungsgeschwindigkeit der letzterwähnten Einkomponenten-Abdichtungsmassen, die durch Feuchtigkeit härten, reicht nicht aus. Es wurde weiterhin vorgeschlagen, die aktive, freie NCO-Gruppe des Urethan-Präpolymeren unter Herstellung der wärmehärtenden Einkomponenten-Abdichtungsmasse zu maskieren, aber das dabei verwendete Maskierungsmittel besitzt eine hohe Dissoziationstemperatur, und somit kann die Abdichtungsmasse nicht bei niedriger Temperatur gehärtet werden.

Die Anmelderin hat ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, um eine verbesserte, bei niedriger Temperatur in der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs zur Verfügung zu stellen, die ausreichende Eigenschaften besitzt. Die Anmelderin hat gefunden, wenn eine Kombination aus einem spezifischen Urethan-Präpolymeren und einem Vinylpolymeren, das eine hydrolysierbare Siloxygruppe enthält, und weiterhin eine teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung als Hauptkomponente verwendet wird, die gewünschte, in der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse erhalten werden kann, die durch Erhitzen bei relativ niedriger Temperatur vorgehärtet werden kann und die dann mit Feuchtigkeit gehärtet werden kann. Das heißt, es wurde gefunden, daß in einer solchen Abdichtungsmasse die Siloxygruppe des Vinylpolymeren durch Feuchtigkeit in Luft unter Bildung einer Hydroxygruppe hydrolysiert wird und andererseits die teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung durch Erhitzen bei 80 bis 100°C aktiviert wird und mit der obigen Hydroxygruppe des Vinylpolymeren reagiert, wobei die Anfangs-Klebefestigkeit erhalten wird. Die Hydroxygruppe des Vinylpolymeren reagiert dann mit der aktiven, freien Isocyanatgruppe des Urethan-Präpolymeren, wobei eine teilweise Härtung der Masse erfolgt, und dann reagiert die verbleibende aktive, freie Isocyanatgruppe mit Feuchtigkeit in der Luft, und dadurch härtet die Masse vollständig. Die erfindungsgemäße Masse besitzt außerdem eine ausgezeichnete Lagerungsstabilität.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte, in der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs zur Verfügung zu stellen, die bei vergleichsweise niedriger Temperatur innerhalb kurzer Zeit vorhärtbar ist und die eine ausgezeichnete Anfangs-Haftfestigkeit und ausgezeichnete Lagerungsstabilität aufweist. Erfindungsgemäß soll eine in der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs zur Verfügung gestellt werden, die ein Urethan-Präpolymere, das eine aktive, freie Isocyanatgruppe aufweist, ein Vinylpolymere, das eine hydrolysierbare Siloxygruppe aufweist, und eine teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung enthält.

Gegenstand der Erfindung ist eine in der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs, die als Hauptkomponente enthält:

- (A) ein Urethan-Präpolymere, das einen Gehalt an aktiver, freier Isocyanatgruppe (NCO) von 1 bis 6 Gew.-% aufweist und das durch Umsetzung eines Polyols und einer überschüssigen Menge einer Polyisocyanatverbindung hergestellt worden ist,
- (B) ein Vinylpolymere, das eine Siloxygruppe der Formel:



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder unterschiedlich sind und je eine Niedrig-( $C_1 - C_4$ )-alkyl- oder Phenylgruppe bedeuten, in dem Molekül aufweist und ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 3000 bis 30 000 besitzt, und

(C) eine teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung, worin 0,2 bis 10 Gew.-% der Isocyanatgruppe (NCO) des festen Polyisocyanats durch Umsetzung mit einem Inaktivierungsmittel inaktiviert sind.

Das Urethan-Präpolymere (A), das bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird durch Umsetzung eines Polyols und einer überschüssigen Menge einer Polyisocyanatverbindung hergestellt.

Das Polyol umfaßt Polyalkylenetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatdiole, Polylactonpolyole, Polytetramethylenglykole und ähnliche, die difunktionell oder trifunktionell sind. Besonders bevorzugte Polyole sind Polyalkylenethertrirole mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 5000 bis 30 000 aufgrund ihrer Lagerungsstabilität und Nicht-Schäumungseigenschaften.

Die Polyisocyanatverbindung umfaßt aromatische Polyisocyanatverbindungen, wie 2,4- oder 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Xylylendiisocyanat und ähnliche; aliphatische Polyisocyanatverbindungen, wie Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat und ähnliche; alicyclische Polyisocyanatverbindungen, wie Isophorondiisocyanat, Methylcyclohexan-2,4- (oder -2,6-)diisocyanat, 4,4'-Methylenbis-(cyclohexylisocyanat), 1,3-Di-(isocyanatmethyl)-cyclohexan und ähnliche. Besonders bevorzugte Verbindungen sind aromatische Polyisocyanatverbindungen wegen ihrer Schaum-Inhibierungseigenschaften und der Aufrechterhaltung der physikalischen Eigenschaften.

Die Umsetzung des Polyols und der Polyisocyanatverbindung erfolgt unter an sich bekannten Bedingungen, beispielsweise bei 50 bis 90°C während 0,5 bis 5 Stunden, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Reaktions-Aktivierungskatalysators, wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat, Zinn(II)-octat, Bleioctenat, tertiären Aminverbindungen und ähnlichen, wobei ein Urethan-Präpolymere mit einem NCO-Gehalt von 1 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, erhalten wird. Wenn der NCO-Gehalt des Urethan-Präpolymeren unter 1% liegt, besitzt die erfindungsgemäße Masse eine schlechtere Lagerungsstabilität (Erhöhung der Viskosität oder Auftreten einer Gelbildung), und andererseits, wenn der NCO-Gehalt über 6% liegt, zeigt das Produkt ein signifikantes Schäumen, bedingt durch die Reaktion mit Feuchtigkeit, die in der Masse enthalten ist.

Das Vinylpolymere (B), das die Siloxygruppe der zuvor angegebenen Formel in dem Molekül enthält, wird beispielsweise durch Polymerisation eines Siloxygruppen enthaltenden Vinylmonomeren allein oder zusammen mit einem copolymerisierbaren Monomeren in einem Lösungsmittel, wie einem aromatischen Lösungsmittel (beispielsweise Toluol, Xylol usw.), einem Acetat-Lösungsmittel (beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Cellosolveacetat usw.), einem Keton-Lösungsmittel (beispielsweise Methylcyclohexanon, Methylisobutylketon usw.), in Anwesenheit eines Radikal-Polymerisationsinitiators (beispielsweise Azobisisobutyronitril, Di-t-butylperoxid, Benzoylperoxid usw.) durchgeführt. Das Vinylpolymere, das eine Siloxygruppe enthält, besitzt üblicherweise ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 3000 bis 30 000. Wenn  $M_n$  unter 3000 liegt, besitzt die fertige Abdichtungsmasse ungenügende physikalische Eigenschaften, und andererseits, wenn es über 30 000 liegt, besitzt das Vinylpolymere eine geringere Verträglichkeit mit dem Urethan-Präpolymeren (A), und weiterhin wird die Lagerungsstabilität verschlechtert.

Das Siloxygruppen enthaltende Vinylmonomere, das bei der obigen Umsetzung verwendet wird, kann beispielsweise sein: Trimethylsiloxyethylacrylat oder -methacrylat (das Acrylat oder das Methacrylat wird im folgenden in Form des abgekürzten Ausdrucks "(Meth)acrylat" bezeichnet), Trimethylsiloxypropyl(meth)acrylat, Trimethylsiloxybutyl(meth)acrylat, Triethylsiloxyethyl(meth)acrylat, Tributylsiloxypropyl(meth)acrylat, Triphenylsiloxyalkyl(meth)acrylat und ähnliche Verbindungen.

Beispiele für das copolymerisierbare Monomere sind ein Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Styrol, Vinyltoluol, t-Butylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Glycidyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, Cyclohexyl(meth)acrylat, ungesättigte Carbonsäuren (beispielsweise (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure usw.), Diester von Maleinsäure oder Fumarsäure, (Meth)acrylamid, N-alkoxymethylierte (Meth)acrylamide, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Phosphatgruppen enthaltende (Meth)acrylate, Vinylacetat, Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen und ähnliche.

Einige der Vinylpolymeren, die eine Siloxygruppe enthalten, sind im Handel erhältlich, beispielsweise "Acrylic HZ", hergestellt von Dainippon Ink K. K., Japan.

In der erfindungsgemäßen, in der Wärme vorhärtbaren, durch Feuchtigkeit härtenden Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs wird die Siloxygruppe, die in dem Vinylpolymeren (B) enthalten ist, durch Feuchtigkeit in Luft unter Bildung einer Hydroxygruppe (OH) hydrolysiert, die mit der aktiven, freien Isocyanatgruppe der teilweise inaktivierten, festen Polyisocyanatverbindung (C) unter Erwärmen und weiter mit der aktiven, freien Isocyanatgruppe des Urethan-Präpolymeren (A) reagiert, wodurch die Masse gehärtet wird. Aus diesem Grund werden das Urethan-Präpolymere (A) und das Vinylpolymere (B), das eine Siloxygruppe enthält, in einem Molverhältnis von NCO/OH von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3, verwendet.

Die teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung (C), die bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird durch Umsetzung einer festen Polyisocyanatverbindung mit einem Inaktivierungsmittel hergestellt, so daß 0,2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, der NCO-Gruppen in der Polyisocyanatverbindung inakti-

viert sind. Wenn die Inaktivierung in einem Ausmaß unter 0,2 Gew.-% erfolgt, besitzt die erfindungsgemäße Masse eine schlechtere Lagerungsstabilität, wodurch eine Erhöhung der Viskosität und das Auftreten von Gelbildung in der Masse hervorgerufen werden, und andererseits, wenn der Inaktivierungsgrad über 10 Gew.-% liegt, besitzt die Masse nicht die gewünschte Anfangs-Haftfestigkeit. Die Inaktivierungsreaktion wird üblicherweise bei einer Temperatur von 40 bis 60°C während 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt.

Die obige feste Polyisocyanatverbindung bedeutet eine Polyisocyanatverbindung mit einem Schmelzpunkt von 40°C oder höher, bevorzugt 80°C oder höher, beispielsweise 1,5-Naphthalindiisocyanat, das Dimere von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, das Dimere von 2,4-Tolylendiisocyanat, 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N-diphenylharnstoff, N,N'-Bis-[4-(4- oder -2-isocyanatophenylmethyl)-phenyl]-harnstoff und ähnliche. Unter diesen ist das Dimere von 2,4-Tolylendiisocyanat besonders bevorzugt.

Das oben verwendete Inaktivierungsmittel umfaßt beispielsweise aliphatische Polyamine (beispielsweise Ethylendiamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, Diethylentriamin, Methylnonadiamin usw.); Hydrazinverbindungen (beispielsweise Hydrazinhydrat, Methylhydrazin, Ethylhydrazin, Hydroxyethylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin usw.); Hydrazidverbindungen (beispielsweise Carbohydrazid, Ethylenbiscarbazat,  $\beta$ -Semicarbazidopropionsäurehydrazid, Isophoron-bis-semicarbazid usw.); Guanidinverbindungen (beispielsweise Tetramethylguanidin, Pentamethylguanidin usw.); Amidinverbindungen (beispielsweise 1,2-Dimethyltetrahydropyrimidin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en usw.) und ähnliche, wovon 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan besonders bevorzugt ist.

Wenn die teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung (C) auf eine Temperatur von 80 bis 100°C erhitzt wird, werden die verbleibenden Isocyanatgruppen aktiviert und nehmen dann an der Reaktion mit der Hydroxygruppe (OH), die durch die Hydrolyse des Vinylpolymeren (B) gebildet wird, teil. Aus diesem Grund werden das Vinylpolymere (B), das eine Siloxygruppe enthält, und die teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung (C) in einem Molverhältnis von NCO/OH von 0,5 bis 2 verwendet.

Die in der Wärme vorhärzbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse gemäß der Erfindung enthält ein Urethan-Präpolymeres (A), das Vinylpolymere (B), das eine Siloxygruppe enthält, und die teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung (C) und gegebenenfalls andere Zusatzstoffe. Die anderen Zusatzstoffe können beispielsweise sein: ein Füllstoff, wie Kohlenstoff (beispielsweise Ferness Black, Thermal Black usw.), Kieselsäureanhydrid, Calciumcarbonat, Calciumcarbonat, dessen Oberfläche mit einer Fettsäure behandelt wurde, Ton, Talk und ähnliche, die zuvor auf einen Wassergehalt von 0,05 Gew.-% oder darunter getrocknet wurden; einen Weichmacher, wie Phthalate (beispielsweise Di-2-ethylhexylphthalat, Diundecylphthalat, Butylbenzylphthalat usw.), Trimellitate (beispielsweise 2-Ethylhexyltrimellitat usw.), Dicarboxylate (beispielsweise Dioctyladipat, Dioctylsebacat, Dioctylazelat usw.) und ähnliche, die je einen Wassergehalt von 0,05 Gew.-% oder darunter besitzen; Lösungsmittel zur Kontrolle der Viskosität, thixotrope Mittel, Ultraviolett-Absorptionsmittel, Antioxidantien, Farbstoffe und Pigmente, Mittel zum Klebrigmachen (beispielsweise Silan-Kupplungsmittel) und ähnliche. Diese anderen Zusatzstoffe können im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-%-Teile der Masse, vorhanden sein.

Zur Beschleunigung der obigen Hydrolyse des Vinylpolymeren (B), das eine Siloxygruppe enthält, kann man weiterhin andere Zusatzstoffe hinzugeben, wie saure Katalysatoren (beispielsweise Phosphorsäure, Phosphat, Phosphit, Phosphat, das eine ungesättigte Gruppe enthält, p-Toluolsulfonsäure oder ein Aminsalt davon, Benzoesäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Naphthalindisulfonsäure oder ein Aminsalt davon usw.), Amine (beispielsweise Ethylendiamin, N- $\beta$ -Aminoethyl- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilan, Butylamin, Dibutylamin, t-Butylamin, Hexylamin, Triethylamin usw.), Alkyltitane oder -octylate, Carbonsäure-Metallsalze (beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Bleioctylat usw.), Sulfide (beispielsweise Monobutylzinn-sulfid, Dioctylzinnmercaptid usw.), organische Zinnverbindungen des Mercaptid-Typs, Tetraethylammoniumfluorid, Cäsiumfluorid und ähnliche. Der Zusatzstoff wird im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-%-Teile des Vinylpolymeren, das eine Siloxygruppe enthält, zugegeben.

Zur Verbesserung der Lagerungsstabilität der Masse kann man außerdem eine geeignete Menge eines an sich bekannten Mittels für die Feuchtigkeitsabsorption hinzugeben, beispielsweise Trialkylorthoformiate (zum Beispiel Trimethylorthoformiat, Triethylorthoformiat, Tributylorthoformiat usw.), Trialkylorthoacetate (zum Beispiel Trimethylorthoacetat, Triethylorthoacetat, Tributylorthoacetat usw.), Trialkylorthoborate (zum Beispiel Tributylorthoborat, Triethylorthoborat usw.), Tetraalkyl- (oder substituierte Alkyl-)silicate (zum Beispiel Tetramethylsilicat, Tetraethylsilicat, Tetraethylsilicat, Tetra-(2-methoxyethyl)-silicat, Tetra-(2-chlorethyl)-silicat usw.), Tetraphenylsilicat, Tetraethylsilicat, das Di-, Tri-, Tetra- oder Hexamere von Tetraethylsilicat oder hydrolysierbare Ester dieser Silicate, Isocyanatgruppen enthaltende Verbindungen (beispielsweise Phenylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat, Benzolsulfonylisocyanat, p-Toluolsulfonylisocyanat, Isocyanatoethylmethacrylat usw.) und ähnliche.

Die erfindungsgemäße Masse, die die oben erwähnten Komponenten enthält, d. h., die ein Urethan-Präpolymeres (A), ein Vinylpolymere (B), das eine hydrolysierbare Siloxygruppe enthält, und eine teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung (C) umfaßt, zeigt die gewünschte Anfangs-Haftfestigkeit durch Teilhärtung in Anwesenheit von Feuchtigkeit in Luft und durch Erwärmen bei relativ niedriger Temperatur, wie 80 bis 100°C, während 5 bis 10 Minuten [bedingt durch die Reaktion des Siloxygruppen enthaltenden Vinylpolymeren (B)/der teilweise inaktivierten, festen Polyisocyanatverbindung (C) und die Reaktion des Siloxygruppen enthaltenden Vinylpolymeren (B)/des Urethan-Präpolymeren (A)], und die Masse kann vollständig durch Umsetzung mit Feuchtigkeit bei Raumtemperatur gehärtet werden, und somit sind die Härtungsstufen sehr gut rationalisiert.

Die folgenden Beispiele und Bezugsbeispiele erläutern die Erfindung.

## Beispiel 1

## (1) Herstellung eines Urethan-Präpolymeren

Polyoxypropylenethylentriol mit einem Molekulargewicht von 12 000 (3000 g) wird in einen Reaktor gegeben, der mit Stickstoffgas gespült wird, und dann wird es im Vakuum (unter 13 hPa) getrocknet. Nachdem bestätigt wurde, daß die Verbindung einen Wassergehalt unter 0,05% besitzt, wurde Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (312 g) zugegeben und das Gemisch bei einer Temperatur von  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  im Vakuum während 5 Stunden umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, wobei ein Urethan-Präpolymeres mit einem NCO-Gehalt von 2,2% und einer Viskosität von 36 000 Cps/20°C erhalten wurde.

## (2) Herstellung der Abdichtungsmasse

Ein Dimeres von 2,4-Tolyldiisocyanat (Schmelzpunkt:  $145^\circ\text{C}$ , 125 g) und 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan (1,7 g) wurden in Anwesenheit von einem  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}$ -Gruppen enthaltenden Vinylpolymeren (Acrylic HZ-593, zahlendurchschnittliches Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 36, hergestellt von Dainippon Ink K. K.) (900 g) bei  $50^\circ\text{C}$  während 2 Stunden umgesetzt, wodurch die Polyisocyanatverbindung inaktiviert wurde (1,9 Gew.-% des NCO wurden inaktiviert). Die entstehende Reaktionsmischung wurde zu dem Urethan-Präpolymeren, das bei der obigen Stufe (1) erhalten wurde (450 g), zugegeben [in dem Urethan-Präpolymeren und dem Vinylpolymeren  $\text{NCO}/\text{OH} = 4,24$ ; und in der festen Polyisocyanatverbindung und dem Vinylpolymeren  $\text{NCO}/\text{OH} = 1,39$ ], und das Gemisch wurde unter Stickstoffgas gerührt, damit sich beide Komponenten gut lösen konnten. Dazu wurde entwässertes Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (200 g) gegeben. Nach dem Rühren des Gemisches während 10 Minuten wurde getrocknetes Carbon Black (600 g) und getrocknetes Calciumcarbonat (300 g) allmählich zu dem Gemisch gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch unter Rühren im Vakuum (unter 13 hPa) während 20 Minuten entgast, und dann wurden Xylol (70 g, für die Kontrolle der Viskosität) und Bleioctylat (10 g, für die Aktivierung der Hydrolyse und ebenfalls für die Härtingsreaktion des Urethans) zugegeben, und das Gemisch wurde im Vakuum 10 Minuten gerührt. Die Abdichtungsmasse, die so erhalten wurde, wurde in eine versiegelte Aluminiumpatrone abgepackt.

## Bezugsbeispiel 1

Auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1(2) beschrieben, ausgenommen, daß ein Vinylpolymeres, das keine Siloxygruppe enthält, d. h. ein Acrylpolyol (Acrylic Cu-1206, OH-Zahl: 30, hergestellt von Dainippon Ink K. K.) (100 g), anstelle des  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}$ -Gruppen enthaltenden Vinylpolymeren (Acrylic HZ-593) (232 g) verwendet wird, wird eine Abdichtungsmasse hergestellt.

## Bezugsbeispiel 2

Auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1(2) beschrieben, ausgenommen, daß das  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}$ -Gruppen enthaltende Vinylpolymere (Acrylic HZ-593, 232 g) weggelassen wird, wird eine Abdichtungsmasse hergestellt.

## Experiment

Die Abdichtungsmassen, hergestellt gemäß Beispiel 1 und den Bezugsbeispielen 1 und 2, werden den folgenden Tests für die Untersuchung der Eigenschaften unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

## (1) Härbarkeit in der Wärme (Adhäsion)

Als Substrate, die verklebt werden sollen (Breite 25 mm), werden eine Glasplatte, die mit einem Primer (Primer 435-40, hergestellt von Sunstar Giken K. K.) behandelt wurde, und eine beschichtete Stahlplatte, die mit einem Primer (Primer 435-95, hergestellt von derselben Firma wie oben) behandelt wurde, verwendet. Die zu prüfende Abdichtungsmasse wird auf diese Substrate in einer Länge von 10 mm, Breite von 25 mm und Dicke von 5 mm aufgetragen, und die Substrate werden miteinander laminiert und dann durch Erwärmen bei  $80^\circ\text{C}$  während 5 Minuten oder bei  $100^\circ\text{C}$  während 10 Minuten vorgehärtet. Danach werden die laminierten Substrate einem Test für die Adhäsionsfestigkeit unter Scheren ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) unterworfen, und die Adhäsionsfestigkeit wird nach den folgenden Kriterien bestimmt:

- Δ: teilweise gehärtet (Adhäsionsfestigkeit unter Scheren: 0,8 bis  $1,5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ ,
- Δ — O: Adhäsionsfestigkeit unter Scheren: 2,0 bis  $3,0 \text{ kg}/\text{cm}^2$ ,
- O: vollständig gehärtet (Adhäsionsfestigkeit unter Scheren: über  $5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ).

Die nach Bezugsbeispiel 2 hergestellte Abdichtungsmasse härtet bei den obigen Versuchsbedingungen nicht.

## (2) Lagerungsstabilität

Die zu prüfende Abdichtungsmasse wird in einem versiegelten Behälter bei einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  während ein bis drei Wochen oder bei  $50^\circ\text{C}$  während zwei Wochen gelagert, und danach wird der Zustand der Masse geprüft und wie folgt bewertet:

O: gut (die Änderung der Viskosität liegt unter 10%),  
x: Gelbildung.

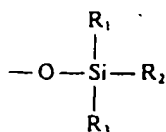
Tabelle 1

	Beispiel Nr. 1	Bezugsbeispiel Nr.	
		1	2
(1) Härtebarkeit in der Wärme			
80°C x 10 min	Δ (1,0 kg/cm <sup>2</sup> )	O	nicht gehärtet (0,1 kg/cm <sup>2</sup> )
100°C x 5 min	Δ - O (2,3 kg/cm <sup>2</sup> )	O	nicht gehärtet (0,1 kg/cm <sup>2</sup> )
(2) Lagerungsstabilität			
40°C x 1 Woche	O	x	O
40°C x 2 Wochen	O	x	O
40°C x 3 Wochen	O	x	O
50°C x 2 Wochen	O	x	O

## Patentansprüche

1. In der Wärme vorhärtbare, durch Feuchtigkeit härtende Abdichtungsmasse des Einkomponenten-Typs, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hauptkomponenten enthält:

- (A) ein Urethan-Präpolymeres, das einen Gehalt an aktiver, freier Isocyanatgruppe (NCO) von 1 bis 6 Gew.-% aufweist und das durch Umsetzung eines Polyols und einer überschüssigen Menge einer Polyisocyanatverbindung hergestellt worden ist,  
(B) ein Vinylpolymeres, das eine Siloxygruppe der Formel:



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder unterschiedlich sind und je (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder Phenyl bedeuten, in dem Molekül aufweist und ein zehndurchschnittliches Molekulargewicht von 3000 bis 30 000 besitzt, und

(C) eine teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung, die durch Inaktivierung von 0,2 bis 10 Gew.-% der Isocyanatgruppen durch Umsetzung einer festen Polyisocyanatverbindung mit einem Inaktivierungsmittel hergestellt worden ist.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylpolymere (B), das eine Siloxygruppe enthält, in einem Molverhältnis an Hydroxygruppe (OH), die durch Hydrolyse des Vinylpolymeren gebildet wird, und aktiver, freier Isocyanatgruppe des Urethan-Präpolymeren (A) (NCO/OH) von 0,5 bis 10 verwendet wird.

3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teilweise inaktivierte, feste Polyisocyanatverbindung (C) in einem Molverhältnis von Isocyanatgruppe (NCO) nach der Wärmeaktivierung der Polyisocyanatverbindung zu der Hydroxygruppe (OH), die durch Hydrolyse des Vinylpolymeren (B), das eine Siloxygruppe enthält, gebildet wird, (NCO/OH) von 0,5 bis 2 verwendet wird.